

УСЛОВИЯ ФОРМИРОВАНИЯ ГАЗОПЛОТНОЙ КЕРАМИКИ НА ОСНОВЕ $\text{BaSn}_{1-x}\text{Y}_x\text{O}_3$ И ЕЕ СТРУКТУРНЫЕ И ЭЛЕКТРОТРАНСПОРТНЫЕ СВОЙСТВА*

Материалы на основе станната бария представляют интерес для использования в качестве протонпроводящих электролитов в твердооксидных топливных элементах (ТОТЭ) [1]. В результате частичного замещения четырехвалентного катиона олова (Sn^{4+}) трехвалентным катионом, например иттрием (Y^{3+}), образуются кислородные вакансии ($\text{V}_\text{O}^{\bullet\bullet}$), компенсирующие заряд. Эти вакантные узлы анионной подрешетки способны взаимодействовать с парами воды и образовывать протонные дефекты ($\text{OH}_\text{O}^\bullet$), ответственные за протонный перенос [2]. В рамках настоящего исследования выбрана малоисследованная система – станнат бария (BaSnO_3), а для ее допированных производных изучены особенности их получения и транспортные свойства.

Были подобраны условия синтеза соединений с общей формулой $\text{BaSn}_{1-x}\text{Y}_x\text{O}_{3-\delta}$ ($x = 0.05, 0.1, 0.15$ и 0.2) твердофазным методом с использованием BaCO_3 , SnO , Y_2O_3 в качестве исходных реагентов. Выявлено, что однофазные материалы со структурой перовскита формируются при уровнях замещения олова иттрием ~20 %. Таким образом, керамика $\text{BaSn}_{0.8}\text{Y}_{0.2}\text{O}_{3-\delta}$ плотностью 90 % от теоретической была получена путем спекания спрессованных порошков на воздухе при 1500 °С в течение 12 ч.

На изображениях поверхности спеченных образцов, полученных на сканирующем электронном микроскопе Phenom Pro X (Голландия), наблюдается

выраженное уменьшение пористости и рост зерен с увеличением концентрации допанта (рис. 1).

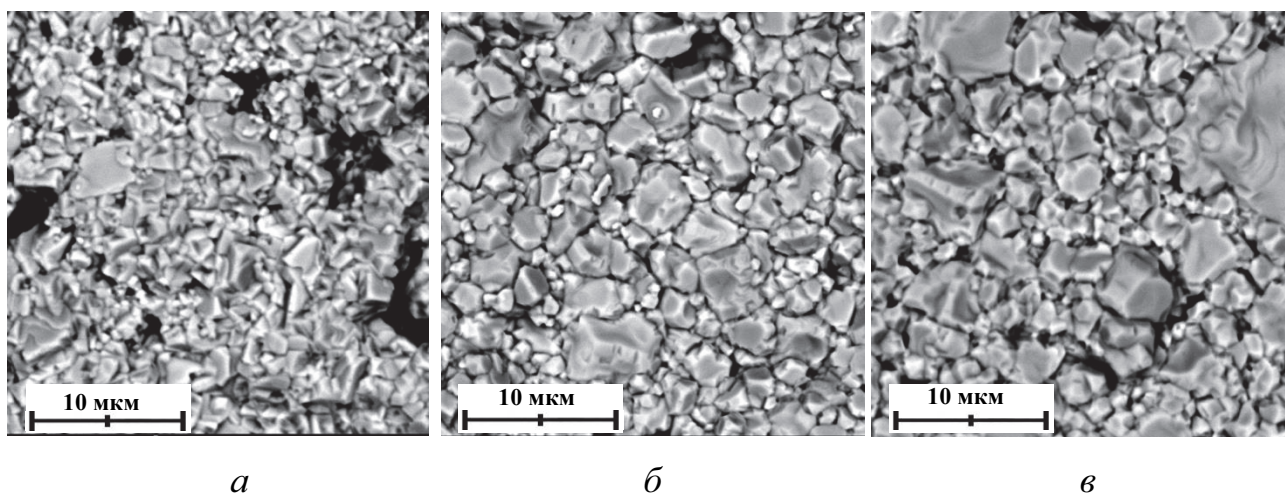


Рис. 1. СЭМ-изображения поверхности образцов состава $\text{BaSn}_{1-x}\text{Y}_x\text{O}_{3-\delta}$,
где *a* – $x = 0.1$; *б* – $x = 0.15$; *в* – $x = 0.2$

С помощью метода импедансной спектроскопии установлено, что объемная проводимость контролируется протонным переносом, поскольку ее энергия активации составила около 0.5 эВ, что является характерным для протонного транспорта. Уровни общей проводимости керамических материалов, измеренные в зависимости от парциального давления кислорода $p\text{O}_2$ с дифференциацией на электронную и ионную составляющие, коррелируют с результатами измерений общей проводимости 4-зондовым методом на постоянном токе в температурном интервале 500–900 °С в окислительных и восстановительных атмосферах (рис. 2). Установлено, что $\text{BaSn}_{0.8}\text{Y}_{0.2}\text{O}_{3-\delta}$ является классическим смешанным ионно-дырочным проводником в окислительных условиях. С изменением атмосферы воздух – азот – водород на фоне постоянного давления паров воды ($p\text{H}_2\text{O} = 0.03$ атм), парциальное давление кислорода снижается. Соответственно, уменьшение общей проводимости обусловлено снижением дырочной составляющей, пропорциональной величине $(p\text{O}_2)^{1/4}$, и доминированием ионной во влажном водороде.

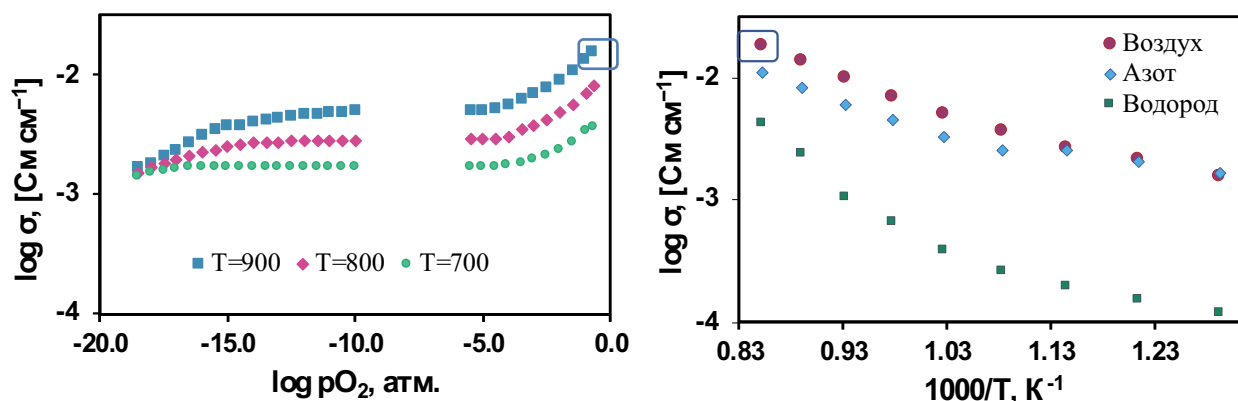


Рис. 2. Общая электропроводность керамического образца состава $\text{BaSn}_{0.8}\text{Y}_{0.2}\text{O}_{3-\delta}$: *a* – в зависимости от парциального давления кислорода, $p\text{O}_2$, *б* – в зависимости от температуры в различных атмосферах

Наблюдаемые уровни проводимости немногим уступают проводимости материалов на основе BaZrO_3 [3], но превышают аналогичные параметры для протонных проводников на основе LaYO_3 [4], LaNbO_4 [5], $\text{Ba}_2\text{In}_2\text{O}_5$ [6].

В дальнейшем нами будут исследованы особенности гидратации $\text{BaSn}_{0.8}\text{Y}_{0.2}\text{O}_{3-\delta}$, а также подтверждена возможность его применения в качестве протонпроводящего электролита для ТОТЭ.

Список литературы

1. Kreuer K. D. Aspects of the formation and mobility of protonic charge carriers and the stability of perovskite-type oxides // Solid State Ionics. – 1999. – V. 125 (1–4). – P. 285–302. DOI: 10.1016/S0167-2738(99)00188-5.
2. How dopant size influences the protonic energy landscape in $\text{BaSn}_{1-x}\text{M}_x\text{O}_{3-x/2}$ ($\text{M} = \text{Ga}, \text{Sc}, \text{In}, \text{Y}, \text{Gd}, \text{La}$) / E. Be'villon, J. Hermet et. al. // J. Materials Chemistry A. – 2014. – V. 2. – P. 460–471. DOI:10.1039/C3TA12870A.
3. Total and hole conductivity in the $\text{BaZr}_{1-x}\text{Y}_x\text{O}_{3-\alpha}$ system ($x = 0.02\text{--}0.20$) in oxidizing atmosphere / A. V. Kuz'min, V. B. Balakireva et. al. // Rus. J. Electrochemistry. – 2009. – V. 45. – P. 1351–1357. DOI: 10.1134/S1023193509120064.

4. Ceramic and transport characteristics of electrolytes based on Mg-doped LaYO_3 // A. V. Kas'yanova, Yu. G. Lyagaeva et. al. / Rus. J. Applied Chemistry. – 2018. – V. 91. – P. 770–777. DOI: 10.1134/S1070427218050075.

5. Low temperature sintering of LaNbO_4 proton conductors from freeze-dried precursors / M. Amsif, D. Marrero-López et. al. // J. European Ceramic Society. – 2012. – V. 32. – P. 1235–1244. DOI: 10.1016/j.jeurceramsoc.2011.11.027.

6. Thermal and electrical properties of $\text{Ba}_2\text{In}_2\text{O}_5$ substituted for In-site by rare earth elements / Tuan Q. Ta, Toshihide Tsuji et. al. // J. Alloys and Compounds. – 2006. – V. 408–412. – P. 253–256. DOI: 10.1016/j.jallcom.2005.04.163.

Работа выполнена при финансовой поддержке РФФИ проекта №20-43-660003.